Leitfähigkeitsmessungen in Seifelamellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Basel

vorgelegt von

W. Rickenbacher
aus Zeglingen (Baselland)

DRESDEN und LEIPZIG 1916
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Leitfähigkeitsmessungen in Seifelamellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Basel

vorgelegt von

W. Rickenbacher
aus **Zeglingen** (Baselland)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

DRESDEN und LEIPZIG 1916
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren

Prof. Dr. Hagenbach und Prof. Dr. Veillon.

Basel, den 9. November 1915.

Prof. Dr. Landmann
Dekan.

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloidchemischen Beiheften“** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“), Monographien für reine und angewaudte Kolloidchemie, Band VIII, Heft 3—5. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff, Dresden** und **Leipzig.)**

A.

Einleitung.

Schichtdickenmessungen an Seifelamellen.

Versuche aus der Physik der Flüssigkeiten zeigen, daß an der Grenze eines flüssigen und gasförmigen Mediums Spannungszustände bestehen. Bezüglich dieser Erscheinungen spricht man auch von einer Oberflächenhaut von äußerst geringer Schichtdicke, wahrscheinlich von der Größe des einfachen oder doppelten Molekulardurchmessers, die die Flüssigkeit umkleiden soll.

Mit Experimenten an Seifelamellen ist es gelungen, eine geringste Schichtdicke, den sogenannten schwarzen Fleck, der wahrscheinlich aus zwei sich berührenden Oberflächenhäuten besteht, von den übrigen Flüssigkeitsschichten zu trennen und zu messen. Nach den Forschern A. W. Reinold und A. W. Rückert (1) und E. S. Johonnot (2) verfährt man folgendermaßen: An einem Gestell wird Seifelösung in Form einer Lamelle aufgezogen. Ist die Stellung der Haut lotrecht oder geneigt, so sinkt die Flüssigkeitsmasse und die Haut verdünnert sich fortwährend, bis zuletzt der schwarze Fleck oder das schwarze Blatt erscheint. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Blätter bis zu optisch interferenzfähigen Dicken können die Schichtdicken d_0* des schwarzen Flecks bestimmt werden [1]). Die Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt; die Schichtdicken sind in $\mu\mu$ gemessen.

[1]) Das Zeichen * soll hier anzeigen, daß die Schichtdicke d_0 optisch gefunden wurde.

Tabelle I.

Lamelle	Beobachter	d_0*	ϑ
A_{40}	Reinold und Rückert (1)	22,1	—
A_{40}	Johonnot (2)	27,6	24,6
A_{40}	„	6,3	25,2
A_{60}	Reinold und Rückert (3)	27,7	—
A_{80}	„ „ „ (4)	29,3	—
B_{40}	Reinold und Rückert (5)	12,4	—
B_{60}	„ „ „	11,5	—
B_{80}	—	—	—
C_{40}	Reinold und Rückert (6)	24,6	—
C_{60}	„ „ „ (7)	29,6	—
C_{80}	—	—	—
D_{40}	Reinold und Rückert (8)	10,7	—
D_{60}	—	—	—
D_{80}	—	—	—

In Tabelle I bedeutet A_{40} eine reine Natriumoleatlösung, in der der Lösungsstoff $\frac{1}{40}$ des Wassergewichtes beträgt. Die B-Lösungen besitzen einen Zusatz von $\frac{3}{100}$ Kaliumnitrat, die C-Lösungen einen solchen von $\frac{1}{5}$ Glyzerin; wobei sich die Zahlen wieder auf das Wassergewicht 1 beziehen. Die D-Lösungen enthalten $\frac{3}{100}$ KNO_3 und $\frac{1}{10}$ Glyzerin[1]).

Die Schichtdicke des schwarzen Flecks ist nach E. S. Johonnot eine Abhängige der Temperatur und es ist deshalb zu jeder Schichtdickenbestimmung auch die Temperatur ϑ anzugeben; leider haben A. W. Reinold und A. W. Rückert dies in ihren Messungen unterlassen. — E. S. Johonnot hat auch die Schichtdicke eines zweiten schwarzen Flecks in den A-Lamellen zu 6,3 $\mu\mu$ bestimmt.

Die Zahlenwerte der obigen Tabelle dürfen nicht ohne weiteres zur Berechnung des Moleküldurchmessers verwandt werden; denn nach

[1]) Diese Gewichtsangaben sind nicht strenge richtig für die C- und D-Lamellen A. W. Reinold's und A. W. Rückert's. Siehe S. 25 und 28.

den Anschauungen der Kolloidchemie besitzt der Lösungsstoff der Seifelösung nicht molekulare Verteilung (9). Es könnte das gewonnene Material höchstens zur Bestimmung der obereren Grenze des Molekül-durchmessers dienen.

Die in Tabelle I erwähnten Messungen sind auf rein optischem Wege gemacht worden. A. W. Reinold und A. W. Rückert sind die ersten gewesen, die in Verbindung mit optischen auch elektrische Bestimmungen der Schichtdicke des Schwarzen durchgeführt haben. Sie sind hierbei zu interessanten Ergebnissen gelangt (1). (Siehe auch S. 18). A. Hagenbach hat dann eine Methode für die elektrische Schichtdickenbestimmung, besonders im schwarzen Fleck, ausgearbeitet und einige Messungen angeschlossen (10). In der folgenden Arbeit wird über elektrische Leitfähigkeitsmessungen, die nach A. Hagenbach's Methode ausgeführt worden sind, berichtet.

B.

Praktische Ausführung der Messungen.

I. Optische Schichtdickenbestimmungen.

1. Die Seifehaut ist ein dünnes Schichtgebilde, das durch Reflexion etwa von monochromatischem Natriumlicht gelbe und schwarze Interferenzstreifen zeigt.

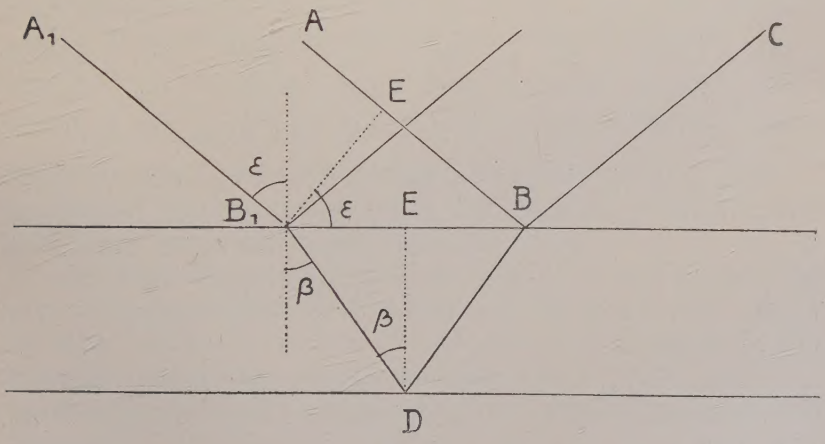

Fig. 1

Zwei monochromatische Lichtstrahlen A_1, B_1 und A, B (Fig. 1) interferieren bei B. Dann ergeben sich folgende Beziehungen zur Schichtdicke d:

$$\delta = n \cdot B_1DB^1) - EB = n \cdot \frac{2\,d}{\cos\beta} - 2\,d \cdot \operatorname{tg}\beta \cdot \sin\varepsilon$$

$$= n \cdot \frac{2\,d}{\cos\beta}\left(1 - \frac{\sin\beta \cdot \sin\varepsilon \cdot \sin\beta}{\sin\varepsilon}\right) = 2\,d\,n \cdot \cos\beta.$$

Daraus berechnet sich:

$$d = \frac{\delta}{2\,n\,\cos\beta} = \frac{m \cdot \lambda}{2\,n \cdot \cos\beta}. \qquad (1)$$

Aus λ, n und ε kann also die Schichtdicke eines beliebigen Interferenzstreifens mter Ordnung berechnet werden. Die numerische Auswertung der Schichtdicke des schwarzen Streifens dritter Ordnung ergibt z. B. für $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$, $n = 1{,}337$ und $\varepsilon = 70^0$ die Zahl 929 $\mu\mu$.

Aus der Schichtdicke des schwarzen Streifens dritter Ordnung berechnen sich die Schichtdicken der Streifen erster, zweiter, dritter Ordnung durch Teilen mit der Zahl 6 und Vervielfachen mit 1, 2, 3, 4, 5. Im folgenden werden helle und schwarze Interferenzstreifen durch das Zeichen ' unterschieden. So bedeutet III' den schwarzen Streifen dritter Ordnung, III den hellen.

Die Brechungsindizes n werden im Abbe'schen Refraktometer für die Mitte der D-Linien $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$ auf vier Dezimalen bestimmt (Tabelle II).

Tabelle II.

Lösung	n	Lösung	n	Lösung	n	Lösung	n
A_{40}	1,3368	B_{40}	1,3388	C_{40}	1,3468	D_{40}	1,3500
A_{60}	1,3357	B_{60}	1,3382	C_{60}	1,3466	D_{60}	1,3485
A_{80}	1,3352	B_{80}	1,3377	C_{80}	1,3461	D_{80}	1,3479

Der Einfallswinkel ε eines Strahles wird mit Faden in der Strahlrichtung und Transporteur gemessen. ε kann auf die genannte Art nur bis auf $^1/_2{}^0$ genau bestimmt werden, was auf die Schichtdicke des schwarzen Streifens dritter Ordnung einen Fehler von 0,5 $\mu\mu$ ausmacht. Die Zehntel $\mu\mu$ sind deshalb in der oben angegebenen Zahl 929 $\mu\mu$ weggelassen worden.

Diese unter 1 beschriebene Methode wurde zu Schichtdickenbestimmungen der A-, B-, D-Lamellen benutzt. (Siehe Tabelle IV — XII, XVII — XX).

2. Zur optischen Schichtdickenbestimmung kann auch interferierendes weißes Licht verwandt werden. Eine Ordnung setzt sich dann

[1]) B_1DB wird durch den Faktor n auf Luft reduziert.

aus mehreren farbigen Interferenzstreifen zusammen. A. Rollet (11) hat für die Dicken farbiger Interferenzstreifen von Luftschichten $n = 1$ Normaltafeln aufgestellt, indem er als Einfallswinkel $\varepsilon = 0^0$ wählte. Es gilt dann die Beziehung

$$d = m \cdot \frac{\lambda}{2} . \qquad (1)'$$

Für Schichtdickenbestimmungen an Seifelamellen unter schiefer Beleuchtung muß dann d mit dem Faktor $\frac{1}{n \cdot \cos \beta}$ multipliziert werden. Derart sind wir z. B. bei der optischen Dickenmessung unserer C-Häute verfahren. (Siehe Tabelle XIII — XVI.)

3. A. W. Reinold und A. W. Rückert, ebenso E. S. Johonnot haben optische Schichtdickenmessungen auch des schwarzen Blattes mit durchfallenden, interferenzfähigen Lichtstrahlen durchführen können. Ihre Ergebnisse sind bereits in Tabelle I angegeben worden.

— Wir bezeichnen im Gegensatz zum schwarzen Blatte den übrigen Teil der Lamelle als farbiges Blatt. Die Grenze zwischen Schwarz und farbig ist stets scharf. Es ist eigentümlich, daß sich vom Grau (Beleuchtung mit weißem Licht) gegen das Schwarze kein allmählicher Uebergang zeigt. Die Vermutung, daß hier eine Unstetigkeit der Schichtdicke ist, liegt nahe und ist mehrfach behauptet worden.

II. Leitfähigkeitsmessungen und deren Ergebnisse.

Verschiedene Seifelamellen.

A. W. Reinold und A. W. Rückert haben für ihre Untersuchungen eine zylinderförmige Lamelle zwischen zwei Ringen ausgezogen. Die Abmessungen waren: Durchmesser 3,2 cm, Höhe 3,4 cm, somit eine Oberfläche von 34 qcm (12).

Die einfachste Lamelle erhält man durch Eintauchen und Heben eines Uförmig gebogenen Drahtes in eine Seifelösung. H. Veillon (10) hat einen Apparat für derartige hängende Lamellen konstruiert. Es ist im wesentlichen ein geschlossener, innen schwarz gestrichener Holzkasten mit einer Einrichtung zum Heben und Senken eines Seifebehälters.

Eine große Regelmäßigkeit in der Entwicklung zeigen die rotierenden Seifelamellen. Fig. 2 zeigt den von J. Griffin (London) angefertigten Apparat. Unten ist der Fuß, der die Trommel durch einen zentrierten, senkrecht stehenden Stab trägt. Die Trommel zeigt

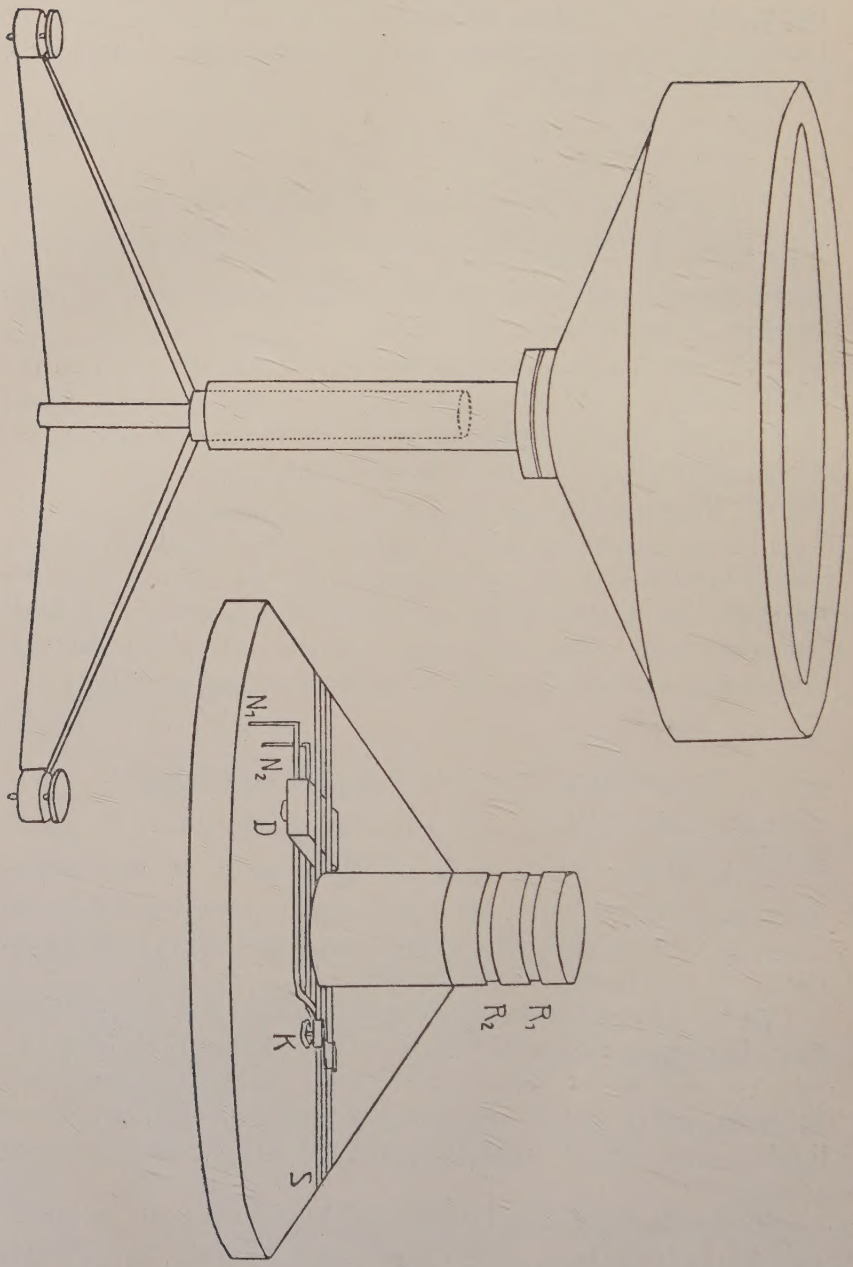

Fig. 2

oben einen runden Ausschnitt und ist innen schwarz austapeziert. Auf dem vorstehenden Rändchen wird die Lamelle mit Hilfe eines platten mit Seifelösung benetzten Zelluloidblattes aufgezogen. Die kreisförmige Seifescheibe erhält einen Durchmesser von 10 cm, d. h. einen Inhalt von ungefähr 78 qcm. Der Antrieb der Trommel geschieht durch einen Elektromotor; in der rotierenden Lamelle wandern dann die Interferenzstreifen fortwährend nach außen, bis zuletzt im Zentrum der Scheibe das schwarze Blatt erscheint.

Die Leitfähigkeit der Seifelamelle.

Die Seifelamelle läßt sich ziemlich leicht, ohne zu reißen, von Nadeln durchstechen. Macht man zwei in die Lamelle eingetauchte Platinnadeln zu Polen eines galvanischen Stromes, so läßt sich die Schichtdicke d aus einer einfachen Beziehung berechnen. Es ist nämlich die Stromstärke i, bei konstanter elektromotorischer Kraft, proportional der Schichtdicke des durchflossenen Lamellengebietes, also

$$i = C \cdot d. \qquad (2)$$

Dieses Gesetz läßt sich im farbigen Blatte genau verfolgen. Sobald ein Interferenzstreifen gewisser Schichtdicke die Platinnadeln passiert, wird die zugehörige Stromstärke abgelesen. Innerhalb gewisser Fehlergrenzen muß dann der Quotient $C = \frac{i}{d}$ derselbe sein, oder i und d müssen als Koordinaten eine Gerade durch den Nullpunkt ergeben, Homogenität des Seifekeiles vorausgesetzt. (Siehe Fig. 4 — 7.)

Die Elektroden.

Bei der ruhig hängenden U-Lamelle bietet das Eintauchen der Elektroden nicht besondere Schwierigkeiten. H. Veillon hat eine sehr praktische Anordnung getroffen. Am Ende zweier wagerecht liegender, ineinander verschiebbarer Messingröhren sind die Platinnadeln normal zur Röhrenachse aufgesetzt. Sie können durch Verschieben der Röhren meßbar enger und weiter gestellt werden. Die Messingröhren selbst ruhen in der Mitte in einem Schieber und können in wagerechter Richtung nach links und rechts verschoben werden. — Die lotrechte Verschiebung der Nadeln geschieht durch den in Nuten auf- und abwärts beweglichen Schieber.

In der rotierenden Lamelle bietet das Einsetzen der Elektroden bedeutende Schwierigkeiten. A. Hagenbach läßt die Nadeln relativ ruhend zur Lamelle einsetzen und durch eine besondere Einrichtung wird der Strom von der Leitung zu den rotierenden Polen

geführt. Fig. 2 zeigt die Ausführung. Zwei Platinnadeln sind in einen durchsichtigen, genau auf die Trommel passenden Deckel eingebaut. In der Mitte des Deckels befindet sich ein walzenförmiger Hartgummistab. Am Oberende sind zwei horizontal gelagerte Metallringe eingelassen. Sie berühren zwei Kontaktfedern und stellen damit die Verbindung zwischen rotierendem Deckel und Stromleitung dar. Von dem einen Ring R fließt dann der Strom über eine Schiene S und die Klemmschraube K zu einer Elektrode. Die beiden Elektroden sind am Schräubchen D auf einem Bernsteinquaderchen befestigt. Durch die

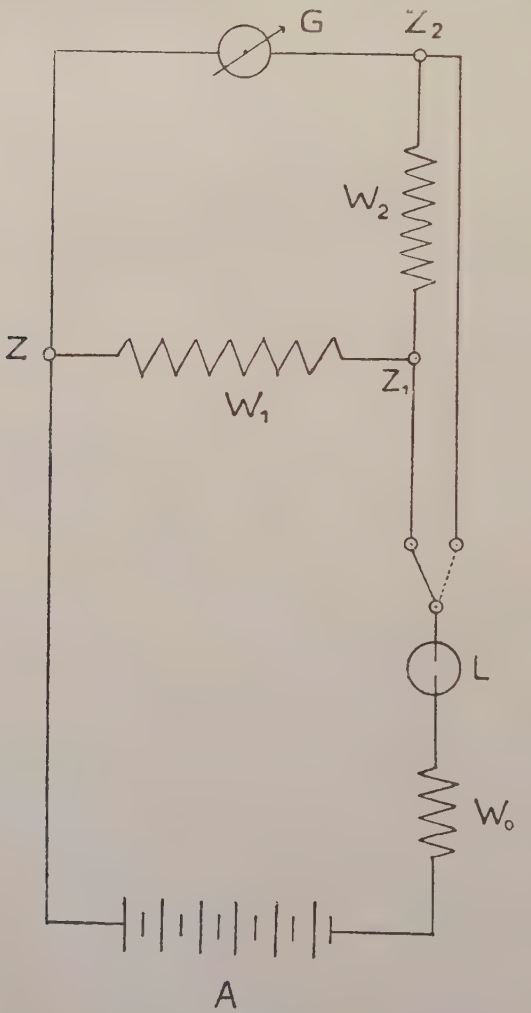

Fig. 3

Schräubchen können die Nadeln eng und weit gestellt und durch den auf den Schienen verschiebbaren Bernstein auf jede beliebige Entfernung vom Mittelpunkt gebracht werden.

Die Schaltung.

Für die Widerstandsmessung kann eine Kompensationsmethode nicht verwendet werden, weil die Einstellung Zeit gebraucht. Am einfachsten ist eine Strommessung mit konstantem Potential. Wegen der Polarisation wählte ich eine relativ hohe Spannung — 16 Volt einer Akkumulatorenbatterie — was bei dem großen Widerstand der Lamellen sogar noch günstig war.

Das Galvanometer wird in einen Nebenschluß gelegt (Fig. 3). Das Instrument ist ein Déprez-d'Arsonval, zweispulig von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt konstruiert. Die Empfindlichkeit für 1 mm Ausschlag bei 1 m Distanz ist 0,000'000'004 Ampère; die Schwingungsdauer beträgt 15 Sekunden. Für die Messungen muß rasche Einstellung der Galvanometerspulen gesucht werden; dies geschieht dadurch, daß man die kleine Spule von kleinem Widerstand in einen passenden Nebenschluß legt, um große Dämpfung und dadurch eine aperiodische Bewegung der Spulen zu veranlassen.

Zwischen Stromquelle und Galvanometer befindet sich die Seifelamelle L. Hinter der Lamelle L kann der Strom auf zwei Zweigstellen, Z_1 und Z_2, geschaltet werden. Bei der zweiten Einschaltung zeigt das Galvanometer 20fache Empfindlichkeit; sie wird gebraucht, sobald das schwarze Blatt die Platinnadeln passiert. W_1 und W_2 sind zwei Stöpselwiderstände; W_0 ist ein zur Sicherung des Galvanometers eingelegter Vorschaltwiderstand (zwei Glühlampen).

Fehlerdiskussion.

1. Die Flüssigkeitskugeln an den Elektroden. Die Nadeln sind bei den Messungen gewöhnlich auf 5 mm Entfernung eingestellt worden. Sobald sie in die Seifelamelle eingesetzt werden, bilden sich rings um dieselben Flüssigkeitskugeln, so daß ein gewisser Teil des vom Strom durchflossenen Lamellengebietes stark verdickt wird. Dadurch tritt eine Leitfähigkeitszunahme auf.

In der rotierenden Lamelle werden die adhärierenden Massen von den Elektroden weggeschleudert, so daß man den störenden Einfluß in der ruhenden Lamelle durch Vergleich zwischen einer unter gleicher Bedingung ausgeführten Leitfähigkeitsmessung in rotierendem und ruhendem Zustand findet. Solche Ergebnisse mit einer A_{40}-Lamelle

ermittelt, sind in Tabelle III aufgeführt. i_h sind die in der hängenden, i_r die in der rotierenden Lamelle abgelesenen Skalenteile; u ist der Unterschied zwischen i_h und i_r, also

$$u = i_h - i_r.$$

Tabelle III.

Ort	I'	II	II'	III	III'
i_h	85	103	125	140	157
i_r	34,5	52,5	72,5	90,5	107
u	50,5	50,5	52,5	49,5	50

Man findet unter u eine konstante Größe. Der durch die Flüssigkeitskugeln entstandene Fehler hat also additiven Charakter und ist unabhängig von der Lamellenschichtdicke! A. W. Reinold und A. W. Rückert sind auf anderem Wege zu demselben Ergebnis gelangt.

2. Die Schlieren. Von den in der ruhenden U-Lamelle eingetauchten Nadeln steigen gewöhnlich kleine, unstationäre Flüssigkeitsströme, die Schlieren, auf, die Schichtdickenänderungen von unkontrollierbarer Art hervorrufen. Man beobachtet sie nicht in den C-Häuten, dagegen sind sie sehr stark in trüben Seifelösungen, so daß elektrische Bestimmungen geradezu unausführbar sind. Durch sorgfältige Herstellung der Seifelösung kann man die Schlierenerscheinung vermindern; aber selbst klare Lösungen können durch Einfluß der Luft oder des Lichtes trübe werden. A. Hagenbach hat nachgewiesen, daß nur Luftkohlensäure, aber nicht das Licht auf die Seifelösung zersetzend einwirkt. Er besitzt nämlich Lösungen, die unter Abschluß von Luft, aber dem Lichte ausgesetzt, sich während zwei Jahren nicht verändert haben.

3. Die Stromlinien. In lamellaren, leitenden Gebilden verteilt sich der elektrische Strom ähnlich den magnetischen Kraftlinien zwischen zwei ungleichnamigen Polen. In den sich verjüngenden, keilförmigen Seifelamellen biegt aber die Mehrzahl der Linien in die dickeren Schichtgebiete ein und erzielt dadurch eine zu große Leitfähigkeit. Dieser Fehler dürfte prozentual immer ungefähr denselben Betrag ausmachen, so daß im Vergleich der Resultate charakteristische Aenderungen nicht verschwinden.

Von Bedeutung ist das Abbiegen der Stromlinien bei der Leitfähigkeitsbestimmung im schwarzen Fleck. Der schwarze Fleck ist

kein Keil, sondern ein überall gleich dickes Blatt, das nach Bemerkung I letzter Abschnitt an der Grenzlinie Schwarz-Farbig wahrscheinlich unstetig in den farbigen Lamellenteil übergeht. Befinden sich die Pole nahe am Rande des schwarzen Flecks aber schon in demselben, so erhält man einen viel zu hohen Wert, weil die Leitfähigkeit im farbigen Blatt unverhältnismäßig größer ist. Bei einem Elektrodenabstand von 5 mm ist der gewünschte Wert erst sicher gefunden, wenn die Sonden zirka 5 mm vom Rande entfernt sind. Das Kraftlinienbild ist nämlich nach m. E. ziemlich ausgedehnt. (Siehe S. 22.)

4. Die Isolationsfehler. Einige Fehler wurden zuerst an den Kontaktstellen des Stromschlüssels gefunden; sie konnten jedoch ohne Schwierigkeiten beseitigt werden. Ein anderer Fehler konnte leicht durch Rechnung eliminiert werden. Die beiden Messingringe am Hartgummistabe des rotierenden Trommeldeckels verursachten nämlich bei unterbrochener Leitung zwischen den Nadeln einen Galvanometerausschlag von einem Skalenteil bei gewöhnlicher Empfindlichkeit, der dann bei der Ablesung in Abrechnung gebracht werden konnte.

Die Festellung der Messungsergebnisse.

Der Gang der Messung ist einfach. Sobald die aufgezogene Lamelle einen bestimmten Entwicklungszustand erreicht hat, entstehen die wandernden Interferenzfarben und durch Abzählen vom Schwarzen aus hat man sich bald über deren Ordnung orientiert. — Die Pole des galvanischen Stromes bringt man nun durch Ausprobieren an einen solchen Lamellenort, wo mehrere Interferenzstreifen mitsamt dem schwarzen Flecke vorbeiwandern können. Sobald die Mitte eines Streifens unter den Sonden durchgeht, wird die Ablesung der Stromstärke durch Poggendorf'sche Spiegelablesung am Galvanometer gemacht.

Bei der Messung ist die Aufnahme der folgenden Größen noch notwendig: ε der Einfallswinkel der auf die Lamelle fallenden Strahlen, ϑ die Temperatur, e die Entfernung der Sonden voneinander. Unter N verzeichnen wir die Anzahl der aufgezogenen, unter n die der gemessenen Lamellen.

Die so gewonnenen Zahlwerte ordnet man am besten in Tabellen (siehe Tabelle IV). In der ersten Zeile sind die verschiedenen Lamellenorte, die optisch und elektrisch gemessen werden können, unter S, I, I', II, II', III, III' verzeichnet; S, der schwarze Fleck, ist das wichtigste Lamellengebiet. Hierauf folgen in Zeile zwei und drei die Messungen. Unter d finden sich die optischen, nach Formel (1) be-

stimmten Schichtdicken, unter i folgen dann die wichtigen Ablesungen der Stromstärke in Skalenteilen; besonders schwierig zu messen war der sogenannte i_0-Wert im schwarzen Blatt, weil hier gewöhnlich beim Eindringen der Sonden die Lamelle zerriß. Die Angaben der letzten Zeile geben Aufschluß über den Zusammenhang der nach Gleichung (2) $i = C\,d$ verknüpften Größen d und i. Der Quotient $C = \frac{i}{d}$ (Leitfähigkeit) soll nämlich an jedem Orte, wo Gesetz (2) erfüllt wird, denselben Betrag zeigen.

Den sichersten Aufschluß über die Richtigkeit der Gleichung (2) liefert uns die graphische Darstellung der gemessenen Größen. Die i- und d-Werte müssen dann als Koordinaten, innerhalb der Fehlergrenzen, eine Gerade durch den Nullpunkt erfüllen.

Wie aus den Fig. 4 — 7 hervorgeht, beträgt der relative Fehler am Orte III' nicht mehr als 2 Proz., ein Beweis dafür, daß die unter „Fehlerdiskussion" genannten Fehlerquellen alle umgangen sind, und daß wir uns in einem Bereiche finden, wo nur noch Beobachtungsfehler vorkommen. Bezeichnen wir die Beobachtungsfehler mit Δ d und Δ i, so ist laut I 1, zweitletzter Abschnitt, $\Delta d = 0{,}5\ \mu\mu$ und $\Delta i = 2$ Skalenteile nach Beobachtungen und in der Tat:

$$\frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta i}{i} = \frac{0{,}5}{930} + \frac{2}{100} = 2{,}05 \text{ Proz.}$$

Die A-Lamellen.

Sie bestehen aus einer Lösung von Natriumoleat in Wasser und sind auf der Trommel unter Benützung von Natriumlicht gemessen worden.

Die A_{40}-Lamelle.

Von 25 auf die Trommel gebrachten Häuten haben drei eine durchgehende Messung ertragen; eine Messung dauerte $2^1/_2$ Minuten.

Tabelle IV.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	155	310	465	620	775	929
i	4,5 (4)	29,5	34,5	52,5	72,5	90,5	107
C		0,19	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12

$N = 25$; $n = 3$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 21{,}0^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Die hinter dem i_0-Wert stehende, eingeklammerte Zahl gibt an, wie tief die Nadeln ins Schwarze eingedrungen sind.

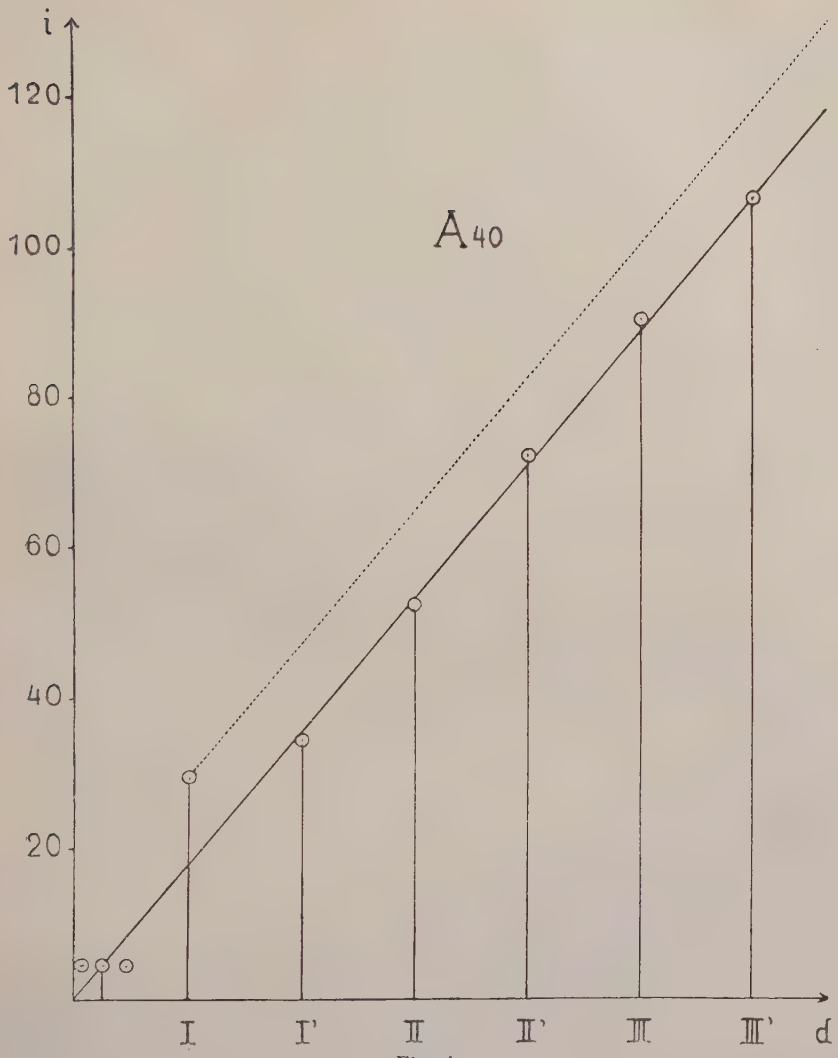

Fig. 4

Das graphische Bild (Fig. 4) der d- und i-Werte ist eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, ein Beweis, daß Gesetz (2) erfüllt ist. Die Fehlergrenze aber überschreitet ganz bedeutend der i_I-Wert. (Siehe auch Quotient C_I). Hier muß eine Abweichung vorliegen, die auf eine ganz neue Beziehung hinweist. — Die Erscheinung muß als spezifische Leitfähigkeitszunahme bezeichnet werden. Sie findet sich zum ersten Male in den Arbeiten A. W. Reinold's und A. W. Rückert's (1) erwähnt. (Siehe auch S. 18 dieser Arbeit.)

Während der Beobachtung am Galvanometer zeigen sich beim Uebergang vom farbigen zum schwarzen Blatte deutlich die Merkmale der Unstetigkeit, nämlich beschleunigter Rückgang des Galvanometerausschlages. Die Nadeln dringen im Schwarzen bis zur Tiefe von 4 mm vor. Leider ist damit jener Streifen der Stromlinienverzerrung (Siehe Fehlerdiskussion 3., zweiter Abschnitt) nicht überschritten worden, so daß der abgelesene Wert $i_0 = 4{,}5$ als mit einem Fehler behaftet angesehen werden muß.

Der i_0-Wert muß im graphischen Bild, innerhalb des Intervalles 0 bis zirka 100 $\mu\mu$ als horizontale Gerade eingetragen werden; denn die Schichtdicke d_0 des schwarzen Blattes ist eine unbekannte. Setzen wir aber i_0 auf die Gerade $i = C\,d$, d. h. machen wir die willkürliche Annahme, daß im schwaren Flecke dieselbe Beziehung (2) gelten soll wie im farbigen Lamellenteil, so wird dadurch eine gewisse Schichtdicke d_0 bestimmt, die sich berechnet zu:

$$d_0 = \frac{i_0}{C} = i_0 \cdot \frac{929}{107} = \mathbf{39{,}0}\ \mu\mu.$$

$\frac{1}{C}$ wird gewöhnlich für den Ort III' berechnet; hier ist also $\frac{1}{C} = \frac{929}{107}$. Der Wert d_0 ist wegen des ungenauen i_0-Wertes ziemlich unsicher.

Die A_{60}-Lamelle.

Von den 50 aufgezogenen Häuten haben nur drei der Messung Stand gehalten.

Tabelle V.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	155	310	466	621	776	931
i	5,4 (4)	30,5	41	49,3	62	76	93
C		0,20	0,13	0,11	0,10	0,10	0,10

$N = 50$; $n = 3$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 21{,}2^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Die Quotienten $C_I\ C_I'$ weisen eine ziemlich starke Leitfähigkeitszunahme auf.

An der Grenze zwischen schwarzem und farbigem Blatt bemerkt man wie bei A_{40} die Merkmale der Unstetigkeit.

Die Nadeln gelangen im Schwarzen in eine Tiefe von 4 mm, die wieder als ungenügend bezeichnet werden muß. Aus dem abgelesenen i_0-Wert berechnet sich

$$d_0 = 5{,}4 \cdot \frac{931}{93} = \mathbf{54{,}0}\ \mu\mu.$$

Die A_{80}-Lamelle.

Diese Lamelle hält sich besser als die vorige; von 23 aufgezogenen Häuten konnten drei gemessen werden.

Tabelle VI.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	155	311	466	621	777	932
i	4 (5)	33	40	54	67	81	99,7
C		0,21	0,13	0,12	0,11	0,10	0,11

$N = 23$; $n = 3$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 20{,}5^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Die Leitfähigkeitszunahme ist in den dünnsten Schichtdicken des farbigen A_{80}-Blattes noch weit bedeutender als in den A_{40}- und A_{60}-Häuten (siehe C_I und C_I').

Das Unstetigkeitsmerkmal wird wieder bemerkt. Die Sonden gelangen bis an die Grenze des Streifens der Stromlinienverzerrung. Hier ist

$$d_0 = 4 \cdot \frac{932}{99{,}7} = \mathbf{37{,}0}\ \mu\mu.$$

In Tabelle VII sollen die in den A-Lamellen bestimmten Schichtdicken d_0 mit dem optischen d_0^* verglichen werden.

Tabelle VII.

Lamelle	A_{40}	A_{60}	A_{80}
d_0^*	22 — 27	27,7	29,3
d_0	39,0	54,0	37,0
d_0'	184	160,7	—

d_0' ist die elektrisch bestimmte Schichtdicke von A. W. Reinold und A. W. Rückert.

Die elektrisch bestimmten Schichtdicken sind, wie zu erwarten war, zu groß.

— Abnorme große Schichtdicken haben wir an den Orten des schwarzen Flecks gefunden, die nur 2 mm von der Unstetigkeitslinie entfernt sind. (Siehe Tabelle VIII.)

Tabelle VIII.

Lamelle	A_{40}	A_{60}	A_{80}
i_0	15 (2)	17 (2)	16 (2)
d_0	130	167	123

Diese ungemein großen d_0-Werte sind wieder ein Beweis für die Unstetigkeit an der Grenzlinie Farbig-Schwarz. (Siehe Fehlerdiskussion 3., zweiter Abschnitt.) Die von A. W. Reinold und A. W. Rückert bestimmten d_0'-Werte sind nach meiner Einsicht ebenfalls nahe an der Unstetigkeitsgrenze gemessen worden.

In den ungemein großen d_0'-Werten glaubten A. W. Reinold und A. W. Rückert eine Erscheinung der Leitfähigkeitszunahme zu sehen. Die Nachprüfung im Schwarzen ihrer B- und D-Lamellen führte sie zu folgendem Leitsatz (erster Leitsatz): „Die Leitfähigkeitszunahme der KNO_3-haltigen Lamellen (B) ist sehr gering; bei 3 Proz. KNO_3-Gehalt ist sie wahrscheinlich gar nicht vorhanden. Die Glyzerin- und KNO_3-haltigen Lamellen (D) besitzen keine Leitfähigkeitszunahme; dies gilt gewiß für das schwarze Blatt und für die Schichten, deren Dicke größer als 374 $\mu\mu$ sind, und daher wohl auch für alle zwischenliegenden Schichten".

— Der Nachtrag zu den vorstehenden Leitsätzen zeigt, daß die sonst wohl überdachten Messungen A. W. Reinold's und A. W. Rückert's eine Lücke aufweisen, besonders in den Schichten vom Schwarzen bis zu zirka 400 $\mu\mu$.

Durch unsere Arbeit sind wir hier zu sicheren Feststellungen gelangt. Wie die Messungen in unseren A-Lamellen nachweisen, ist eine auffallende Leitfähigkeitszunahme vorhanden, aber nur in den dünnsten Schichten I und I' des farbigen Blattes und nur in diesen. (Zweiter Leitsatz.) (Siehe Fig. 4.)

Die nachfolgenden Messungen in den B-, C und D-Lamellen sollen den Leitsatz 1, A. W. Reinold's und A. W. Rückert's, nachprüfen und vor allem soll unser für die A-Lamellen geltender Satz (zweiter Leitsatz) auf seine weitere Geltung hin untersucht werden.

Die B-Lamellen.

Die mit einem Zusatz von 3 Proz. KNO_3 versehenen Lösungen sind sehr klar. Die auf der Trommel und mit Natriumlicht beleuch-

teten Lamellen werden verhältnismäßig leicht gemessen. Das schwarze Blatt entwickelt sich rasch und wächst zu ziemlicher Größe heran.

Die B_{40}-Lamelle.

Von 25 aufgezogenen Lamellen haben fünf eine durchgehende Messung ertragen. Die gewonnenen Mittelwerte i und d sind deshalb ziemlich genau.

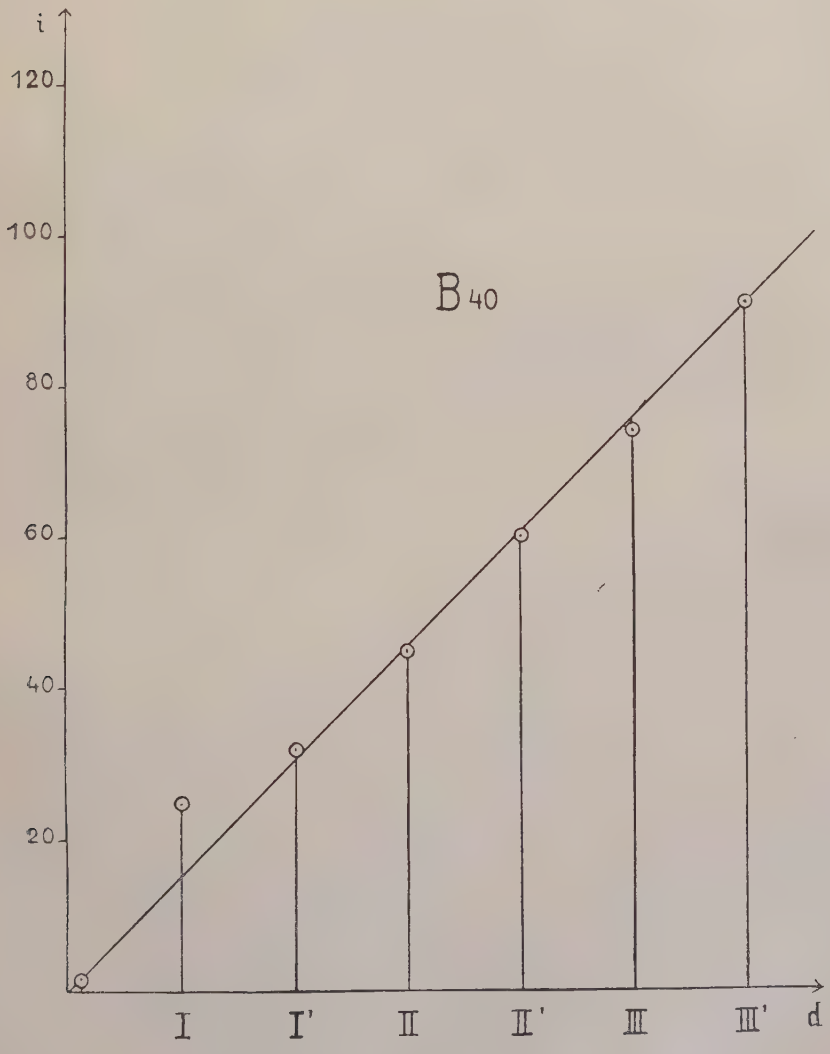

Fig. 5

Tabelle IX.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	154	309	463	618	772	926
i	1,5 (5)	25	32	45	60	74	91
C	—	0,16	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

$N = 25$; $n = 5$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 22{,}5^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Die Größen i und d erfüllen als Koordinaten das Gesetz (2) sehr gut (Fig. 5). Am Orte I wird von neuem die Leitfähigkeitszunahme nachgewiesen, und damit ist angedeutet, daß unser Leitsatz wahrscheinlich allgemeine Gültigkeit erlangen wird.

Der Satz A. W. Reinold's und A. W. Rückert's ist nicht leicht zu diskutieren, da sich die Forscher nicht entschieden genug ausgesprochen haben. Etwas ist jedoch gewiß: Zusatz von 3 Proz. KNO_3 vermag die Leitfähigkeitszunahme in den Schichten I und I' nicht zum Verschwinden zu bringen. Die nachfolgenden Untersuchungen werden dagegen zeigen, daß der Zusatz von KNO_3, insofern er eben die Konzentration der Lösung erhöht, eine Verminderung der relativen Leitfähigkeitszunahme verursacht.

Im schwarzen Blatte zeigen sich die alten Unstetigkeitsmerkmale. Die Sonden gelangen in eine Tiefe von 5 mm, die wahrscheinlich wieder ungenügend ist.

$$d_0 = 1{,}5 \cdot \frac{926}{91} = \mathbf{15{,}1}\ \mu\mu.$$

Die B_{60}-Lamelle.

Im farbigen Blatte dieser Lamelle zeigen sich in der Schichtdicke von 310 $\mu\mu$ Schwankungen des Galvanometerausschlages, was eine Unstetigkeit anzudeuten scheint.

Tabelle X.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	154	309	464	618	773	928
i	1,2 (6)	26	35	46	63,6	76,5	93,6
C	—	0,17	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10

$N = 46$; $n = 5$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 22{,}5^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist Gleichung (2) wieder exakt erfüllt. (siehe $C_{II} - C_{III'}$). Dagegen finden sich in I und sogar in I' Abweichungen, die wieder eine Leitfähigkeitszunahme nachweisen.

Beim Eindringen der Nadeln ins schwarze Blatt zeigen sich die Merkmale der Unstetigkeit. Die Pole erreichen diesmal eine Tiefe von 6 mm, und damit werden wir wahrscheinlich zum ersten Male frei von den Einflüssen der Unstetigkeitsgrößen.

Es berechnet sich d_0 aus der Gleichung (2) zu

$$d_0 = 1{,}2 \cdot \frac{928}{93{,}6} = \mathbf{11{,}8}\ \mu\mu.$$

Die B_{80}-Lamelle.

Trotz der hohen Verdünnung der Seifelösung wird die Messung rasch erledigt.

Tabelle XI.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	155	310	465	620	775	930
i	1,1 (10)	27	32	42	57	71	85
C	—	0,17	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09

$N = 18$; $n = 4$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 22{,}5^0$; $t = 2{,}5$; $e = 5$.

Die gemessenen i- und d-Größen der großen Schichtdicken erfüllen das Gesetz (2) exakt; in den Schichtdicken I und I' dagegen besteht starke Leitfähigkeitszunahme. (Siehe C_I.)

Das schwarze Blatt wird ziemlich ausgedehnt, so daß die Sonden bis in eine Tiefe von 10 mm gelangen. Hier bleibt der Galvanometerausschlag konstant; die abgelesene Zahl 1,1 ist sicher von dem früher erwähnten Fehler frei, und man bestimmt

$$d_0 = 1{,}1 \cdot \frac{930}{85} = \mathbf{12{,}0}\ \mu\mu.$$

Der Vergleich zwischen den d_0- und den d_0*-Werten ist sicher entscheidend für die elektrische Methode, da diesmal für die B_{60}- und B_{80}-Lamellen einwandfreie Bestimmungen vorliegen.

Tabelle XII.

Lamelle	B_{40}	B_{60}	B_{80}
d_0*	12,4	11,5	—
d_0	15,1	11,8	12,0
d_0'	11,7	—	—

d_0' ist von A. W. Reinold und A. W. Rückert bestimmt. In der B_{60}-Lamelle findet man zwischen d_0^* und d_0-Werten eine erstaunlich genaue Uebereinstimmung; dasselbe ließe sich für die B_{80}-Lamelle sagen, falls man annimmt, daß in denselben Lamellenarten die Schichtdicken des Schwarzen unbedeutend voneinander abweichen.

Die genaue Uebereinstimmung der verglichenen Werte ist ein Beweis für die Richtigkeit der elektrischen Methode, insbesondere wird bestätigt, daß die im farbigen Blatte nachgewiesene Beziehung $i = Cd$ auch für das schwarze Blatt gültig ist.

Die d_0-Bestimmung ist an verschiedenen Orten des Schwarzen vorgenommen worden: — in der B_{40}-Lamelle ist der gemessene Ort 5 mm, in der B_{60}-Lamelle 6 mm und in der B_{80}-Lamelle 10 mm von der Unstetigkeitslinie entfernt. Die Genauigkeit der d_0-Werte an den beiden letzten Orten scheint uns zu beweisen, daß der Einfluß der Stromlinienverzerrung in den Gegenden, die weiter als 5 mm von der Unstetigkeitsgrenze abliegen, verschwindet. Dies gilt nun für den Fall, wo die Platinnadeln auf eine Entfernung von 5 mm eingestellt sind.

Als das wichtigste Ergebnis heben wir aber hervor: Die Leitfähigkeitszunahme in den dünnsten Schichten des farbigen Blattes ist auch für die B-Lamellen charakteristisch. — Ueberblicken wir weiter die C_1-Werte der drei B-Lamellen, so scheint der Satz A. W. Reinold's und A. W. Rückert's zum Teil in allgemeiner Fassung bestätigt: Höhere Konzentration der Lösung vermindert die Leitfähigkeitszunahme.

Die C-Lamellen.

Die C-Lamellen haben einen Glyzerinzusatz von $\frac{1}{5}$ des Wassergewichtes und werden als hängende Blätter bei Tageslichtbeleuchtung untersucht. Die Lamelle rotiert also nicht; die Methode ist absichtlich geändert, um abfällige Fehler zu erkennen. Zur optischen Dickenmessung des farbigen Lamellenteiles verwenden wir die Streifen IV Rot, III Grün; II Gelb, I Grau.

Die C_{40}-Lamelle.

Die Mittelwerte der abgelesenen Skalenteile sind aus allen aufgezogenen, auch den gebrochenen, genommen worden, so daß $N = n$ für jeden Lamellenort wechselt.

Tabelle XIII.

Ort	S	I	II	III	IV
d	—	143	379	633	869
i	2,8 (5)	23	48	79	107
C	—	0,16	0,13	0,12	0,12

$\varepsilon = 45^0$; $\vartheta = 19{,}0^0$; $t = 6$; $e = 5$.

In den dicken Schichtgebieten ist Gleichung (2) genau erfüllt (Siehe Fig. 6). In der Schicht I findet sich von neuem die Leitfähigkeitszunahme.

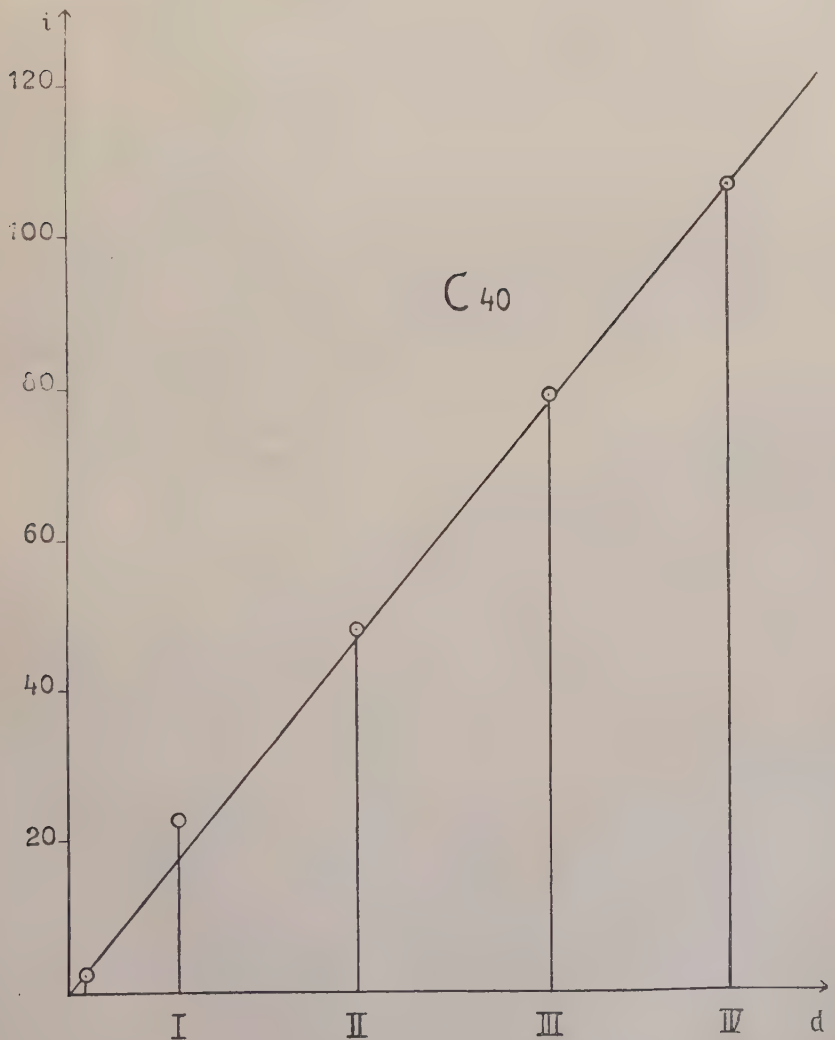

Fig. 6

Die Unstetigkeitsmerkmale an der Linie Farbig-Schwarz werden wieder beobachtet. Die Sonden gelangen im schwarzen Blatt in eine Tiefe von 5 mm und hier ist

$$d_0 = 2{,}8 \,.\, \frac{869}{107} = \mathbf{22{,}7}\ \mu\mu.$$

Die C_{60}-Lamelle.

Tabelle XIV.

Ort	S	I	II	III	IV
d	—	143	379	633	869
i	3 (5)	23	47	76	103
C	—	0,16	0,12	0,12	0,12

$\varepsilon = 45^0$; $\vartheta = 18{,}0^0$; $t = 5$; $e = 5$.

Durch den C_I-Wert wird wieder eine Leitfähigkeitszunahme nachgewiesen.

Im schwarzen Blatt gelangen die Nadeln in eine Tiefe von 5 mm. Der berechnete d_0-Wert ist:

$$d_0 = 3 \,.\, \frac{869}{103} = \mathbf{25{,}3}\ \mu\mu.$$

Die C_{80}-Lamelle.

Die C_{80}-Lamelle ist trotz großer Verdünnung zähe; im schwarzen Blatte konnten sieben Messungen gemacht werden.

Tabelle XV.

Ort	S	I	II	III	IV
d	—	143	379	633	869
i	2,8 (6)	24	46	74	100
C	—	0,17	0,12	0,12	0,12

$\varepsilon = 45^0$; $\vartheta = 19{,}0^0$; $t = 5$; $e = 5$.

Die Leitfähigkeitszunahme in Schicht I ist etwas stärker als in jenen der C_{40}- und C_{60}-Lamellen.

Im schwarzen Blatte gelangen die Pole in eine Tiefe von 6 mm. Die Schichtdicke d_0 ist hier:

$$d_0 = 2{,}8 \,.\, \frac{869}{100} = \mathbf{24{,}3}\ \mu\mu.$$

Die optisch und elektrisch bestimmten d_0-Werte finden sich in Tabelle XVI aufgeführt.

Tabelle XVI.

Lamelle	C_{40}	C_{60}	C_{80}
d_0*	24,6	29,8	—
d_0	22,7	25,3	24,3
d_0'	14,3—23,0		

d_0' ist von A. Hagenbach bestimmt.

Leider kann ein Vergleich nicht gut durchgeführt werden, da die von A. W. Reinold und A. W. Rückert untersuchten Lamellen einen größeren, die von A. Hagenbach bestimmten einen kleineren Glyzeringehalt als $\frac{1}{5}$ besitzen. Wichtig ist, daß die elektrisch bestimmten Werte nahezu übereinstimmen.

Fassen wir zusammen: In allen C-Lamellen ist wieder Leitfähigkeitszunahme in Schichtdicke I festgestellt; die früher erwähnte Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration wird hier bestätigt. (Siehe C_I-Werte der drei Lamellen.)

Von Bedeutung ist auch die folgende Beobachtung: Mehrere Male zeigen sich im schwarzen Blatte bei günstiger Beleuchtung unregelmäßig verlaufende, maschenartig verwobene Bänder. Sie sind steif und hängen wahrscheinlich am Drahtrahmen und ändern ihre Stellung im Blatte nicht. Nach den Anschauungen der Kolloidchemie ist dies das Seifegel, der ausgeschiedene Lösungsstoff. Im rotierenden, schwarzen Blatt ist diese Ausscheidung nicht bemerkt worden.

Wir gelangen nun zu den letzten Hautarten.

Die D-Lamellen.

Sie besitzen einen KNO_3-Zusatz von $\frac{3}{100}$- und einen solchen von Glyzerin, der gleich $\frac{1}{10}$ des Wassergewichtes ist.

Die Lamellen werden auf der rotierenden Trommel unter Benützung von Natriumlicht untersucht. Sie dauern fünf Minuten; das schwarze Blatt entwickelt sich zu bedeutender Größe, bis zu Scheiben von 5, und sogar von 10 cm Durchmesser.

Die D_{40}-Lamelle.

Wir erhalten mit Leichtigkeit fünf durchgehende Messungen, die gewonnenen i- und d-Werte sind deshalb ziemlich genau.

Tabelle XVII.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	152	304	456	608	760	912
i	1,5 (10)	22	34	52	69	87	103
C	—	0,14	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

N = 17; n = 5; $\vartheta = 23{,}5^0$; t = 5; e = 5; $\varepsilon = 70^0$.

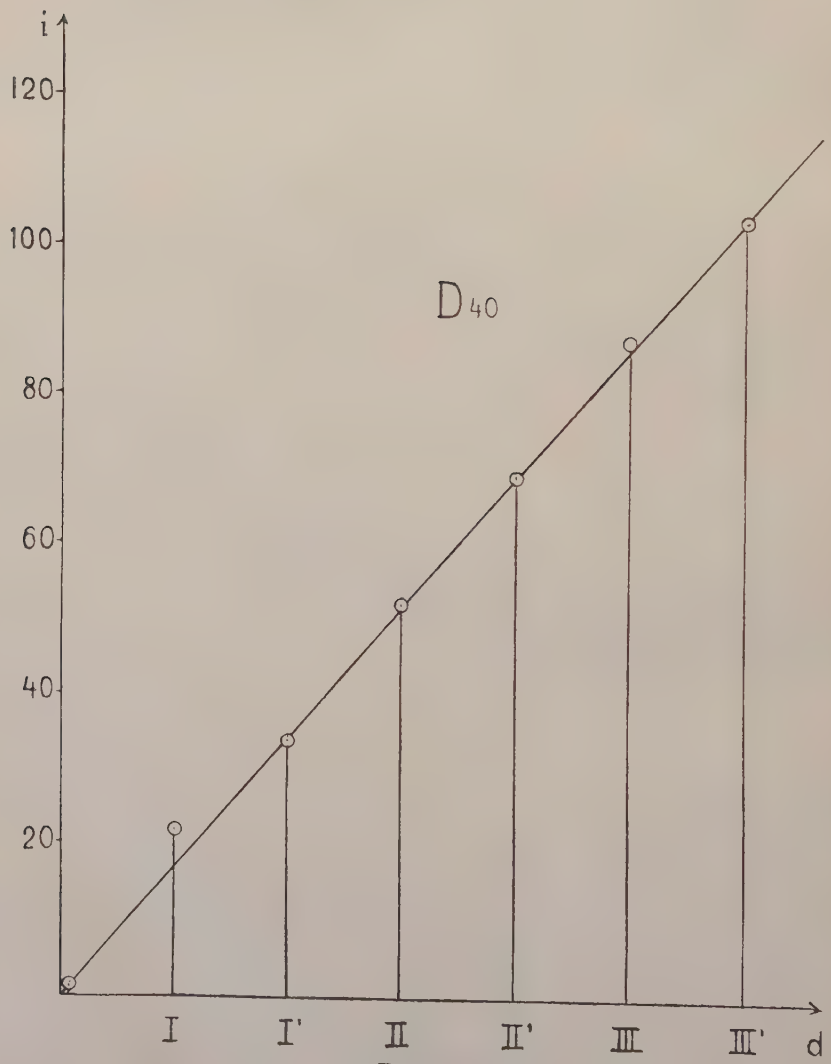

Fig. 7

In den dicken Schichten des farbigen Blattes ist Gesetz (2) genau erfüllt; in Schichtdicke I der hoch konzentrierten D-Lamelle besteht wieder die charakteristische Leitfähigkeitszunahme (siehe Fig. 7 und C_I-Wert).

An der Grenze Farbig-Schwarz zeigen sich deutlich die Zeichen der Unstetigkeit. Die Sonden gelangen 10 mm ins Schwarze hinein. Es berechnet sich:

$$d_0 = 1{,}5 \,.\, \frac{912}{103} = \mathbf{13{,}2}\ \mu\mu.$$

Die D_{60}-Lamelle.

Auch hier gelingen die Messungen leicht.

Tabelle XVIII.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	152	304	457	609	761	913
i	1,5 (10)	21	35	50	69	84	101
C	—	0,14	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11

$N = 21$; $n = 5$; $\vartheta = 23{,}5^0$; $t = 5$; $e = 5$; $\varepsilon = 70^0$.

In den Streifen höherer Ordnung ist Gleichung (2) wieder genau erfüllt. In I und I' besteht die Leitfähigkeitszunahme, wie zu erwarten war.

Die Nadeln gelangen im schwarzen Fleck in eine Tiefe von 10 mm. Es ist:

$$d_0 = 1{,}5 \,.\, \frac{913}{101} = \mathbf{13{,}5}\ \mu\mu.$$

Die D_{80}-Lamelle.

Sie zeigt dieselben guten Eigenschaften wie die vorigen. Das schwarze Blatt entwickelt sich zu Scheiben von 5 — 10 cm Durchmesser, und es wird dabei mehrere Male das zweite Schwarz beobachtet. Es gelingt auch die Sonden hineinzubringen.

Tabelle XIX.

Ort	S	I	I'	II	II'	III	III'
d	—	152	305	457	610	762	915
i	0,8 (30)	33	39	49	68	82	100
C	—	0,22	0,13	0,11	0,11	0,11	0,11

$N = 10$; $n = 5$; $\varepsilon = 70^0$; $\vartheta = 23{,}2$; $t = 5$; $e = 5$.

In den dicken Schichtgebieten des farbigen Blattes herrscht wieder genaue Gesetzmäßigkeit; dagegen besteht in den dünnsten Schichten äußerst starke Leitfähigkeitszunahme (siehe C_I $C_{I'}$).

Im schwarzen Blatte dringen die Nadeln bis in die Tiefe von 30 mm ein und erreichen das zweite Schwarz. Diese Schicht hat gemäß (2) eine Dicke von

$$d_0 = 0{,}8 \cdot \frac{915}{100} = 7{,}3 \ \mu\mu.$$

Der zweite schwarze Fleck ist also etwa halb so dick wie der erste.

Leider darf zwischen den in Tabelle XX angeführten d_0*- und d_0-Werten kein exakter Vergleich durchgeführt werden wegen des ungleichen Glyzeringehaltes.

Tabelle XX.

Lamelle	D_{40}	D_{60}	D_{80}
d_0*	10,7	—	—
d_0	13,2	13,5	7,3
d_0'	11,9	—	—

d_0' ist von A. W. Reinold und A. W. Rückert bestimmt.

Die elektrisch bestimmten d_0-Werte stimmen unter sich gut überein.

Am Ende unserer Messungen angelangt, dürfen wir endgültig den folgenden Satz aussprechen:

In den dünnsten Schichten des farbigen Blattes **aller** Seifelamellen besteht eine charakteristische Leitfähigkeitszunahme.

Verfolgt man diese Erscheinung in den Lamellen derselben Gattung und in denen, welche verschiedenen Gattungen angehören, so bestätigt sich ein Satz A. W. Reinold's und A. W. Rückert's in allgemeinerer Fassung: Höhere Konzentration der Lösung vermindert die Leitfähigkeitszunahme.

Im folgenden wird auf diese Ergebnisse theoretisch eingegangen.

Das Gibbs'sche Theorem.

In der Einleitung ist auf den Spannungsunterschied zwischen der Volum- und der Oberflächenflüssigkeit hingewiesen worden. Befinden sich Volumen und Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht, und wird zwischen beiden ein Konzentrationsunterschied angenommen und mit u bezeichnet, so läßt sich ein Kreisprozeß ausführen (9).

W. Gibbs ist zu der folgenden einfachen Gleichung gelangt:

$$u = -\frac{c}{R.T} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \qquad (3)$$

R, T bedeuten die bekannten Gaskonstanten, c die Konzentration der Volumflüssigkeit, σ die Oberflächenspannung.

In Worten: Nimmt die Oberflächenspannung σ mit zunehmender Konzentration c ab, so ist u positiv, d. h. der Lösungsstoff wird an der Oberfläche angereichert. Dies ist eine grundlegende Beziehung, die für Gase und Flüssigkeiten gilt.

Unsere Aufgabe, die Leitfähigkeitszunahme zu deuten, wäre also gelöst, so bald wir nachweisen können, daß in der Seifelösung σ und c in der obgenannten Beziehung stehen. In H. Freundlich's Kapillarchemie (9) finden sich in der Tat die folgenden, experimentell gefundenen Werte von σ und c:

Tabelle XXI.

c in Bruchteilen des Wassergewichtes 1	σ
0	75
$\frac{1}{4000}$	55
$\frac{1}{40}$	26

Die Lösung zum zweiten Leitsatz ist also gegeben: Die Leitfähigkeitszunahme in Seifelamellen entsteht durch die höhere Konzentration der Oberflächenflüssigkeit.

Weiter kann mathematisch nachgewiesen werden, daß mit zunehmender Konzentration die Leitfähigkeitszunahme sich vermindert. (Erweiterter erster Leitsatz.) Es kann Gleichung (3), indem u, R, T zu einer neuen Konstanten a zusammengefaßt, auf die Form gebracht werden:

$$a = c \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Durch Trennung der Variablen entsteht:

$$\frac{d\sigma}{a} = \frac{dc}{c}$$

also besteht das Integralgesetz

$$\sigma - \sigma_0 = a \cdot \ln c. \qquad (4)$$

Daraus, besonders aber aus dem graphischen Bild der logarithmischen Funktion erkennt man, daß der Funktionszuwachs σ mit wachsendem c sich vermindert.

Das Gibbs'sche Theorem fordert also folgende theoretische Eigenschaften der Seifelamelle. Das farbige Blatt ist ein Keil, der im Innern aus homogener Flüssigkeit besteht, nach außen zu aber von einer höher konzentrierten Flüssigkeitsschicht, der Oberflächenschicht, begrenzt wird.

Demgemäß wäre für die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit i und der Schichtdicke d folgende Gleichung grundlegend:

$$i = C\,d + B \qquad (5)$$

wo C die Leitfähigkeit der Volumflüssigkeit, B diejenige der Oberflächenschicht des farbigen Blattes bedeutet. B ist für jede Lamelle charakteristisch, in stark konzentrierten Lösungen wird B klein.

Im schwarzen Blatte, das ein homogenes Gebilde zweier sich berührender Oberflächenschichten ist, nimmt B den Wert Null an, so daß Gleichung (2) $i = C \cdot d$ gilt.

Folgende Tatsachen beweisen dies:

1. Die in den ruhenden C-Lamellen konstatierten Ausscheidungen des Lösungsstoffes.

2. Die Richtigkeit der elektrischen Bestimmungsmethode der Schichtdicke des schwarzen Flecks, die im farbigen wie im schwarzen Blatt sich auf die Gleichung (2) $i = C\,d$ bezieht. Dies Verfahren liefert nur dann richtige Ergebnisse, wenn gleiche Konzentration im schwarzen Fleck wie in den großen Schichtdicken des farbigen Blattes besteht.

3. Die Grundbedingungen des theoretischen Kreisprozesses ändern sich im schwarzen Fleck, indem nicht mehr zwischen Volum- und Oberflächenflüssigkeit unterschieden werden kann.

Die Gibbs'schen Ueberlegungen werden somit in der Gleichung

$$i = C\,d + B \qquad (5)$$

zusammengefaßt, wobei man bei deren Anwendung auf die verschiedenen Lamellenteile das eigentümliche Verhalten der Konstanten B beachten muß.

Die graphische Darstellung der obigen Gleichung ist eine gebrochene Gerade, die im Anfangspunkte unter dem Steigungsmaß C beginnt und die im Gebiet des farbigen Lamellenteiles in die Gerade übergeht, die um den Betrag B verschoben ist. (Siehe Fig. 4.)

In Form dieser graphischen Darstellung läßt sich die Gibbs'sche Theorie am besten mit unseren Messungsergebnissen vergleichen:

In dem, den Messungen schwer zugänglichen schwarzen Fleck besteht zwischen Theorie und Experiment Uebereinstimmung. Interessant ist die Messung im ersten hellen Streifen des farbigen Blattes. Hier verhält sich der früher als Ausnahmewert bezeichnete i-Wert genau gemäß Gesetz (5), während alle anderen Werte desselben Lamellenteiles davon abweichen, sich aber dann, besonders in den großen Schichtdicken, dem anderen Gesetze (2) $i = C d$ fügen. Auf diese Gleichung haben wir uns bekanntlich zur Bestimmung der Größe d_0 bezogen. (Siehe S. 16 und 22.)

Nach der Gibbs'schen Theorie muß die Seifelamelle, in den Schichtdicken II, III usw., gemäß dem Verhalten der i-Werte, aus homogener Volumflüssigkeit bestehen. Es läßt sich also der Satz aussprechen:

Im farbigen Blatte wird die Bildung der Oberflächenhaut in den Schichten II, III . . . verhindert.

Dafür spricht wieder die folgende Beobachtung: Die Interferenzstreifen zweiter, dritter Ordnung wandern während der Messung unter den Sonden durch, während der Streifen I und der schwarze Fleck in einem ruhenden Endzustand gemessen werden. Der fortwährend veränderliche Zustand des farbigen Lamellenteiles ist m. E. nach der Entwicklung der Oberflächenhaut hinderlich.

Die aus dem Gibbs'schen Theorem fließenden theoretischen Ueberlegungen haben unsere Einsicht in den Bau der Seifelamelle ungemein gefördert; alle experimentell gefundenen Ergebnisse haben ihre Erklärung gefunden und damit können wir die Untersuchungen unserer Arbeit abschließen.

Neuerdings sind Messungen in anorganischen Elektrolyten in den Schichtdicken von 1000 $\mu\mu$ bekannt geworden (13). Es wurde keine Leitfähigkeitszunahme und damit ein ähnliches Verhalten wie in den dicksten Schichten des farbigen Blattes festgestellt.

C.

Zusammenfassung.

In unserer Arbeit haben wir zwölf Seifelamellen, die systematisch nach dem Einfluß des Kaliumnitrat- und Glyzerinzusatzes und nach der Konzentration des Natriumoleatgehaltes hin klassifiziert waren, untersucht. — Wir haben nachgewiesen:

I. Bei allen Seifelamellen findet sich in den dünnsten Schichtdicken des farbigen Blattes eine charakteristische Leitfähigkeitszunahme.

II. Zunehmende Konzentration der Lösungsstoffe vermindert die Leitfähigkeitszunahme.

— Die Prüfung der obigen Sätze durch das Gibbs'sche Theorem erklärt:

III. Die Leitfähigkeitszunahme durch Stoffanreicherung an der Oberfläche.

IV. Satz II durch Gleichung (4).

V. Das eigentümliche Verhalten der i-Werte im farbigen Blatte durch die nur teilweise Entwicklung der Oberflächenhaut.

— Messung und Beobachtung weisen nach, daß

VI. die Leitfähigkeitszunahme im schwarzen Flecke nicht besteht,

VII. die Unstetigkeitsmerkmale an der Grenzlinie des farbigen und schwarzen Blattes durch Konzentrationsunterschiede gedeutet werden können,

VIII. die Schichtdicke d_0 des schwarzen Flecks von chemischen Zusätzen abhängt (Siehe Tabelle XXII.),

IX. die geringste Schichtdicke des ersten Schwarz 12 $\mu\mu$ beträgt,

X. die Schichtdicke des zweiten Schwarz, von uns zum ersten Male elektrisch bestimmt, 7,3 $\mu\mu$ mißt.

Tabelle XXII.

Lamelle	d_0	d_0*
A_{40}	39,0 $\mu\mu$	22 — 27 $\mu\mu$
A_{60}	54,0	27,7
A_{80}	37,0	29,3
B_{40}	15,1	12,4
B_{60}	11,8	11,5
B_{80}	12,0	—
C_{40}	22,7	24,6
C_{60}	25,3	29,8
C_{80}	24,3	—
D_{40}	13,2	10,7
D_{60}	13,5	—
D_{80}	7,3	—

Literatur.

(1) A. W. Reinold und A. W. Rückert, Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, 505 (1893). Tabelle IV.

(2) E. S. Johonnot, Phil. Mag. **47**, 501 (1898).

(3) Wie unter (1) Tabelle XV.

(4) Wie unter (1) Tabelle IV.

(5) Wie unter (1) Tabelle I.

(6) Wie unter (1) Tabelle VI.

(7) Wie unter (1) Tabelle V.

(8) Wie unter (1) Tabelle III.

(9) a) H. Freundlich, Kapillarchemie, Akademischer Verlag, Leipzig.

b) Wo. Ostwald, Kolloidchemie, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

(10) A. Hagenbach, Arch. Scienc. Genève **35**, 329 (1913).

(11) A. Rollet, Akad. Sitz.-Berichte, Wien (III) **7**, 177 (1878).

(12) A. W. Reinold und A. W. Rückert, Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) **174**, 645 (1883).

(13) A. Ungerer, Phys. Z. S. **14**, 685 (1913).

Erwähnt sei hier noch die Literatur über Dickenmessungen in Oellamellen:

Lord Rayleigh, Nature **42**, 43 (1890).
L. Sohncke, Wied. Ann. **40**, 345 (1890).
W. Röntgen, Wied. Ann. **41**, 321 (1890).
A. Overbeck, Wied. Ann. **49**, 366 (1893).
K. T. Fischer, Wied. Ann. **68**, 414 (1899).

Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Walter Rickenbacher, wurde am 12. Januar 1889 in Zeglingen (B.-L.) als Sohn des Lehrers Johannes Rickenbacher und dessen Frau Elisabeth, geb. Rickenbacher, geboren. Nachdem ich die Primarschule durchlaufen, besuchte ich während drei Jahren die Bezirksschule in Böckten. Mit dem 15. Altersjahre siedelte ich nach Basel über, um Schüler der oberen Realschule zu werden. Im Herbst 1907 erhielt ich das Reifezeugnis und hierauf trat ich in die Fachkurse für Primarlehrer ein. Nach bestandenem Examen bereitete ich mich in Physik, Mathematik, Botanik und Zoologie auf das Mittellehrerexamen vor. Das Diplom erhielt ich im Frühling 1911 und damit trat ich für drei Semester in die Praxis, wovon ich eines in Welschland zubrachte. Im Herbst 1912 nahm ich die wissenschaftlichen Arbeiten an der Universität Basel wieder auf. Meine Fortbildung erhielt ich in den Uebungen der Herren Professoren Hagenbach, Matthies, Veillon, Zickendraht, Bernoulli und Bieberbach. Bei denselben Herren hörte ich auch Vorlesungen.

Unter der fördernden Leitung Professor A. Hagenbach's konnte der experimentelle Teil meiner wissenschaftlichen Arbeiten bis Ende des Sommersemesters 1914 beendigt werden. Leider brach hierauf der Krieg aus und als Militärpflichtiger mußte ich unter die Fahne. In dem vergangenen Kriegsjahr ist es mir nun dank den gewährten Urlaubszeiten und den Bemühungen Professor Hagenbach's möglich geworden, die Arbeit zu beendigen.

Zeglingen, Anfang November 1915.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.